

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 02 JUL 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 56 431.0

**Anmeldetag:** 2. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** SCHÜMANN SASOL GmbH, Hamburg/DE

**Bezeichnung:** Mikrokristallines Paraffin, Verfahren zur  
Herstellung von mikrokristallinen Paraffine und  
Verwendung der mikrokristallinen Paraffine

**Priorität:** 31.5.2002 PCT/EP 02/05970  
13.8.2002 DE 102 37 651.4

**IPC:** C 07 C, C 08 L

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
Wehmeyer

Patentanmeldung

Mikrokristallines Paraffin, Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinen  
Paraffine und Verwendung der mikrokristallinen Paraffine

SCHÜMANN SASOL GmbH

Worthdamm 13-27

D-20457 Hamburg

Mikrokristallines Paraffin, Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinen Paraffinen und Verwendung der mikrokristallinen Paraffine

Die Erfindung betrifft ein mikrokristallines Paraffin, seine Herstellung und seine Verwendung.

Herkömmliches, aus Erdöl gewonnenes mikrokristallines Paraffin (auch als Mikrowachse bekannt) besteht aus einem Gemisch gesättigter, bei Raumtemperatur fester Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlängenverteilung von  $C_{25}$  bis  $C_{80}$ . Die mikrokristallinen Paraffine enthalten neben n-Alkanen vielfach verzweigte iso-Alkane und alkylsubstituierte Zyклоalkane (Naphthene) sowie - wenn auch in der Regel geringe - Anteile an Aromaten. Der Gehalt an iso-Alkanen und an Naphthenen bewegt sich zwischen 40 und 70 % bestimmt nach EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschromatography. Die mengenmäßige Dominanz der iso-Alkane (und der Naphthene) bedingt ihre mikrokristalline Struktur.

Der Erstarrungsbereich liegt zwischen 50 und 100 ° C nach DIN ISO 2207. Die Nadelpenetration weist Werte zwischen  $2 \times 10^{-1}$  und  $160 \times 10^{-1}$  mm nach DIN 51579 auf. Der Erstarrungspunkt und die Nadelpenetration werden verwendet um unter den mikrokristallinen Paraffinen zu unterscheiden zwischen plastischen und harten mikrokristallinen Paraffinen. Weichplastische mikrokristalline Paraffine (sogenannte Petrolate) sind zügig mit stark ausgeprägtem Klebevermögen, und sie weisen Erstarrungspunkte von 65 bis 70° C und Penetrationswerte von 45 bis  $160 \times 10^{-1}$  mm auf. Die Ölgehalte liegen zwischen 1 und 15 %. Plastische mikrokristalline Paraffine sind leicht formbar und knetbar und haben Erstarrungspunkte zwischen 65 und 80 ° C und Penetrationswerte von 10 bis  $30 \times 10^{-1}$  mm. Die Ölgehalte können bis zu 5 % betragen. Die harten mikrokristallinen Paraffinen sind zähhart und schwachklebend mit Erstar-

rungspunkten von 80 bis 95 ° C und Penetrationswerten 2 bis  $15 \times 10^{-1}$  mm. Die Ölgehalte betragen maximal 2 % (siehe Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Chemistry, VCH-Verlagsgesellschaft 1996).

Mikrokristalline Paraffine besitzen eine hohe Molmasse und damit hohe Siedepunkte. Sie werden bislang aus den Rückständen der Vakuum-Destillation von Erdöl sowie aus Ausscheidungen des Erdöls bei seiner Lagerung (bottom residue, Rückstandswachs) gewonnen, und zwar in technologisch sehr aufwändigen und kostenintensiven Verfahren mit mehreren Stufen, zum Beispiel Entasphaltierung, Lösungsmittelextraktion, Entparaffinierung, Entölung und Raffination. Die entölten mikrokristallinen Paraffine enthalten als Verunreinigung Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen. Sie sind demzufolge nicht ganz geruchlos und weisen eine dunkelgelbe bis dunkelbraune Farbe auf. Die deshalb erforderliche Raffination erfolgt in Abhängigkeit von der späteren Verwendung durch Bleichung (technische Anwendungen) oder durch Hydorraffination (Anwendungen in der Lebensmittel- sowie Pharma-Industrie).

Mikrokristalline Paraffine werden überwiegend als Mischungskomponente in Paraffin- bzw. Wachsmischungen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt aber meist in Bereichen bis 5 %. Dabei sollen vor allem Härte und Schmelzpunkt dieser Mischungen erhöht sowie Flexibilität und Ölbindigkeit verbessert werden. Typische Anwendungen sind zum Beispiel die Herstellung von Wachsen zum Imprägnieren, Beschichten und Kaschieren für die Verpackungs- und Textilindustrie, von Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen sowie von pharmazeutischen und kosmetischen Produkten, einschließlich Kaugummi. Weiterhin werden sie bei Verguss- und Kabel-Massen sowie allgemein bei Kunststoffen verwendet aber auch in der Kerzen-, Gummi- und Reifenindustrie sowie in Pflege-, Gleitschutz- und Korrosionsschutz-Mitteln.

Aus der WO01/74971 ist es bekannt, ein Fischer-Tropsch-Produkt mit breitem Siedebereich, das auch Flüssigproduktanteile enthält, schonend zu isomerisieren und aus dem flüssigen Hydroisomerisat ein Wachs durch Abdestillieren der leichteren Anteile zu gewinnen. Die Hydriertemperatur wird mit einer Spanne von 204 bis 343 (jedoch Beispiel: 348)°C angegeben, wobei der untere, schon gar nicht durch Beispiele unterlegte Temperaturbereich, hinsichtlich der Ausführbarkeit fraglich erscheint. Mit dem so gewonnenen Wachs werden die hochsiedenden Anteile des Ausgangsprodukts geblendet. Als Katalysator ist typischerweise ein Kobalt-Molybden-Katalysator auf Alumo-Silikat genannt. Als geeignete Zeolithe werden Zeolith Y oder ultrastabiler Zeolith Y genannt. Unvorteilhaft erscheint bei diesem Vorschlag, dass man einen zusätzlichen Verfahrensschritt, Destillation, anwenden muss, der die Herstellung des weichen mikrokristallinen Wachses verteuert.

Aus der DE 69 418 388 T2 ist eine Hydroisomerisierung von bei Raumtemperatur festen n-Paraffinen mit mehr als 15 C-Atomen unter Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Metalls der Gruppe VIII, insbesondere Platin, und einem mit Beta-Zeolith strukturgleichen Bor-Silikat zu flüssigen Produkten beschrieben, die zur Herstellung von Schmierölen geeignet sind.

In der DE 695 15 959 T2 wird die Hydroisomerisierung von wachshaltigen Einsatzmaterialien zu flüssigen Produkten beschrieben, die sich zur Herstellung von Schmierölen eignen. Dabei wird eine Temperatur von 270° bis 360°C und ein Druck von 500 bis 1.500 psi bzw. von 3,44 MPa bis 10,36 MPa angewendet. Der Wasserstoff wird dem Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 1.000 bis 10.000 SCF/bbl zugeführt und das Wachs mit 0,1 bis 10 LHSV. Der Katalysator basiert auf einer Metall-Komponente auf porösem, hitzebeständigem Metalloxyd-Träger, insbesondere auf 0,1 bis 5 Gew.-% an Platin auf Aluminiumoxid oder Zeolithen, wie z.B. Offretit, Zeolith X, Zeolith Y, ZSM-5, ZSM-2 usw.

Das zu isomerisierende Einsatzmaterial kann jedes Wachs oder wachshaltige Material sein, wie zum Beispiel Paraffin-Gatsche (slack waxes) oder Fischer-Tropsch-Wachs. Das Isomerisierungsprodukt ist flüssig und Ausgangsprodukt für die Herstellung von Schmierölkomponenten.

Demgegenüber beschäftigt sich die Erfindung mit der Aufgabe ein neuartiges mikrokristallines Paraffin, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine Verwendung dieses mikrokristallinen Paraffins anzugeben.

Diese Aufgabe ist zunächst und im Wesentlichen beim Gegenstand des Anspruches 1 (Produkt) bzw. des Anspruches 5 (Verfahren) bzw. des Anspruches 10 (Verwendung) gelöst. Hierbei ist darauf abgestellt, dass das mikrokristalline Paraffin, herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 °C, bevorzugte 220 bis 270°C, aus Fischer-Tropsch-Synthese enthaltenen Paraffinen (FT-Paraffinen) mit einer C-Kettenlängenverteilung im Bereich von  $C_{20}$  bis  $C_{105}$  gegeben ist. Gegenüber den natürlichen Mikrowachsen ist ein solches mikrokristallines Paraffin frei von Naphthenen und Aromaten. Trotz Isomerisierung eine Kristallinität erhalten geblieben. Eine kontinuierliche Herstellung mit definierten Eigenschaften ist ermöglicht. Die Herstellung ist sogar in einem Verfahrensschritt möglich. Es ist ein als Mikrowachs zu bezeichnendes Produkt im niedrigen und hohen Erstarrungsbereich bereitgestellt. Eine kontinuierliche oder diskontinuierliche katalytische Hydroisomerisierung von T-Paraffinen kann durchgeführt werden. Hinsichtlich FT-Paraffinen als solchen ist insbesondere auf die Ausführungen von A. Kühnle in Fette. Seifen. Anstrichmittel, 84. Jahrgang, Seiten 156 ff. "Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" zu verweisen. Kurzgefasst handelt es sich bei den FT-Paraffinen um Paraffine, die nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren auf bekanntem Wege aus Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>) in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden.

Sie stellen die am höchsten siedende Fraktion des Kohlenwasserstoff-Gemisches dar. Es entstehen dabei im Wesentlichen langkettige, wenig verzweigte Alkane, die frei von Naphthenen und Aromaten sowie von Sauerstoff- und Schwefel-Verbindungen sind.

Solche FT-Paraffine mit einem hohen Anteil an n-Paraffinen und einer C-Kettenlänge im Bereich von  $C_{20}$  bis  $C_{105}$  werden nach dem hier beschriebenen Verfahren zu hochschmelzenden, mikrokristallinen Paraffinen mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen umgewandelt.

Das mikrokristalline Paraffin ist gemäß dem Verfahrens-Aspekt der Erfindung durch katalytische Isomerisierung wie folgt herstellbar:

- A. Einsatz von FT-Paraffin als Ausgangsmaterial
  - a) mit einer C-Kettenlänge im Bereich von  $C_{20}$  bis  $C_{105}$ ,
  - b) vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt im Bereich von 70 bis 105°C, insbesondere ca. 70, 80, 95 oder 105 ° C nach DIN ISO 2207,
  - c) einer Penetration bei 25° C von 1 bis 15;
  - d) einem Verhältnis von iso- zu n-Alkanen von 1 : 5 bis 1 : 11
- B. Verwendung eines Katalysators, vorzugsweise in Form von Extrudaten, Kugeln, Tabletten, Granulaten oder Pulvern, zweckmäßigerweise auf der Basis von
  - a) 0,1 bis 2,0, insbesondere 0,4 bis 1,0 MA.-%, bezogen auf den bei 800°C geglühten Katalysator, an hydrierendem Metall der achten Nebengruppe, insbesondere Platin, sowie
  - b) eines Trägermaterials aus einem Zeolithen vom Typ Beta bis 60 bis 95 Masse%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten,

- C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200, insbesondere von 220 bis 270°C,
- D. Anwendung eines Drucks von 0,5 bis 20,0, vorzugsweise 2 bis 18, insbesondere von ca. 3 bis 8 MPa in Gegenwart von Wasserstoff und einem Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2000 : 1, insbesondere etwa 250 : 1 bis 600 : 1  $\text{Nm}^3 / \text{m}^3$ .
- E. E Einer Katalysatorbelastung mit FT-Paraffin im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere mit 0,2 bis 0,8 v/v · h (Volumen FT-Paraffin pro Volumen des Katalysators innerhalb einer Stunde).

In der Regel füllt der Katalysator das Reaktorvolumen praktisch vollständig aus, so dass anstelle Katalysator-Volumen auch von Reaktorvolumen gesprochen werden kann.

Die Ausbeute an den jeweils festen Hydroisomerisaten liegt bei > 90%, in vielen Fällen zwischen 90 und 96 MA-%, bezogen auf das jeweils eingesetzte FT-Paraffin. Die erhalten Hydroisomerisate enthalten in Bezug auf niedrig schmelzende Alkane noch Alkane in C-Kettenlängenbereich  $\leq \text{C}_{22}$  bis zu 5 % (in der Regel 2 bis 3 %). Diese Alkane können problemlos durch Strippen mit Wasserdampf unter Vakuum abgetrennt werden.

Es wird ein Katalysator eingesetzt, der festes Fischer-Tropsch-Paraffin in einem einzigen Verfahrensschritt selektiv zu mikrokristallinen Paraffinen umwandeln kann.

Der Katalysator weist eine Kombination von



- 60 bis 95 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C ge-  
glühte Kombination aller Komponenten,
- 5 bis 39,8 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids,  
berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und bezogen auf die bei 800° ge-  
glühte Kombination  
aller Komponenten,
- und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems  
der Elemente (PSE), insbesondere Platin, in Mengen von 0,2 bis 2,0 Mas-  
se-%, bezogen auf die bei 800°C ge-  
glühte Kombination aller Kompo-  
nenten,

auf, vorzugsweise besteht er aus dieser, wobei das eine Metall oder die mehre-  
ren Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mit dem Alumi-  
niumoxid verbunden ist.

Eine bevorzugte Katalysatorzusammensetzung zur Herstellung von mikrokri-  
stallinen Paraffinen aus Fischer-Tropsch-Paraffinen, insbesondere mit C-Zahlen  
von etwa 20 bis 105, umfasst

- 75 bis 90 Masse-% Zeolith vom Typ Beta, bezogen auf die bei 800°C ge-  
glühte Kombination aller Komponenten,
- 10 bis 25 Masse-% eines oberflächenreichen gamma-Aluminiumoxids, be-  
rechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und bezogen auf die bei 800° ge-  
glühte Kombination al-  
ler Komponenten,

und ein oder mehrere Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE), insbesondere Platin in Mengen von 0,4 bis 1,0 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten,

wobei das eine oder die mehreren Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems des PSE, insbesondere Platin, mit dem Aluminiumoxid verbunden ist. Der Katalysator besteht bevorzugt aus diesen vorgenannten Komponenten in den vorgenannten Masse-Verhältnissen.

Das oberflächenreiche gamma-Aluminiumoxid hat eine spezifische Oberfläche von 15-350 m<sup>2</sup>/g, bezogen auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die bei 800°C geglühte Kombination aller Katalysator-Komponenten ist wasser- und ammoniumfrei.

Der Katalysator wird bevorzugt hergestellt, indem 60 bis 95 Masse-%, insbesondere 75 bis 90 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten, vorzugsweises pulverförmiger, Zeolith vom Typ Beta (BEA-type nach W.M. einer, H.H Olson & Ch. Bärlocher: Atlas aof zeolite structure types, Fourth ed., elsevier London, Boston, Singapore, Sidney, Toronto, Wellington 1996)

- mit einem SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Molverhältnis von 19, 3:1 bis 100:1
- und einem Restalkaligehalt von max. 0,05 Masse-% (bezogen auf bei 800°C kalzinierten Zeolith)

mit 5 bis 39,8 Masse-%, insbesondere 10 bis 25 Masse-%, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination aller Komponenten eines, vorzugsweise pulverförmigen, gamma-Aluminiumoxidvorläufers, insbesondere einem Aluminiumhydroxid, vorzugsweise Böhmit oder Pseudoböhmit, vermischt wird, die Mischung unter Zugabe von Wasser und Säure als Peptisationsmittel verknetet, extrudiert, bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C geglüht wird, und die erhaltenen Formlinge mit einer Verbindung eines Metalls oder mehrerer Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, in der das Edelmetall in anionischer Form enthalten ist, imprägniert und anschließend an der Luft thermisch nachbehandelt, insbesondere getrocknet und geglüht, werden, so dass 0,2 bis 2 Masse-% Edelmetall, bezogen auf die bei 800°C geglühte Kombination, enthalten sind, und das oder die Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere Platin, mittels durchströmenden Wasserstoff bei erhöhter Temperatur zum Metall reduziert wird.

Auf diese Weise werden Katalysatorformlinge erhalten, die in einem heterogenen Verfahren angewendet werden können, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett eingesetzt wird, und das verflüssigte Wachs zusammen mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen bevorzugt 200 und 270°C in trickle phase darüber geleitet wird. Diese Katalysatorkombination erreicht eine so hohe Aktivität bei der Isomerisierung, dass man ein bei normaler Umgebungstemperatur festes Fischer-Tropsch-Paraffin direkt einsetzen kann und ein mikrokristallines Wachs in einem einzigen Schritt erhält. Die Eigenschaften des mikrokristallinen Wachses können sogar im begrenzten Ausmaß durch Wahl geeigneter Reaktionsparameter variiert werden.

Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$  mit  $n < 7$  erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können auch

Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge seines hohen Gehalts an  $\text{SiO}_2$  kann man ihn auch saurem Milieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminiumtetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200  $\mu\text{m}$ , gemessen durch Laser-Partikelgrößenanalysator, eingesetzt. Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12-Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]-Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normalkettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe in der für Karboniumionenreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung insbesondere als Pulver mit einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkomponente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder or-

ganische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peotisationsmittel und soviel Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifizierungsmittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen entweichen.

Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminiumoxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350m<sup>2</sup>/g, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 cm<sup>3</sup>/g, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins, enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] und H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>]. Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindungen der Edelmetalle

werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit der Lösung eingestellt wird.

Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge geblüht, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.

Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metalloxy-, insbesondere Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfindung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.

Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumonen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verlagerung von CH<sub>3</sub>-Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-

Beta-Zeolith ist ein kommerziell verfügbares Produkt. Er wird bevorzugt als kristallines Alumosilikat-Pulver in einer Zusammensetzung  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$  mit  $n < 7$  erfindungsgemäß eingesetzt. Anstelle des Aluminiums können auch Bor oder Gallium isomorph in die räumliche Silikatstruktur eintreten. Infolge seines hohen Gehalts an  $\text{SiO}_2$  kann man ihn auch saurem Milieu aussetzen, ohne dass er seine kristalline Struktur verliert, wobei ein Teil der Aluminium-tetraeder aus dem kristallinen Gitter entfernt werden können. Der Beta Zeolith wird vorzugsweise als feines Pulver mit einer Teilchengröße von insbesondere 0,5 bis etwa 200  $\mu\text{m}$ , gemessen durch Laser-Partikelgrößenanalysator, eingesetzt. Der Zeolith verfügt über Poren mit Durchmessern von etwa 0,5 bis 0,8 nm. Die strukturellen 12-Ring-Öffnungen haben eine Weite von 0,55 nm in [001]-Richtung und einer Weite von 0,64 beziehungsweise 0,76 nm in [100]-Richtung des Kristallgitters. Infolge dieser Ausdehnung der Öffnungen sind die langen, normalkettigen Paraffine offensichtlich in der Lage, wenigstens zum Teil in die innere Struktur des Zeoliths mit seinen aziden Zentren einzutreten.

Damit der Katalysator zur Isomerisierung besonders befähigt wird, können auch nach der Synthese noch vorhandene Alkalikationen möglichst quantitativ durch Protonen ausgetauscht werden. Der Austausch der Alkalikationen durch Protonen wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, zum Beispiel durch Austausch mit wasserlöslichen Ammoniumsalzen und anschließender Kalzination bei 500°C. Die Einführung von Protonen kann auch direkt mit verdünnten Säuren ausgeführt werden. Nach dem Kalzinieren liegen die Zeolithe in der für Karboniumsreaktionen aktiven Brönstedt- bzw. beziehungsweise Lewis-Säuren-Form (azide Zentren) vor.

Bei der Herstellung des Katalysators wird der Zeolith in bevorzugter Ausführung insbesondere als Pulver mit einem  $\gamma$ -Aluminiumoxid A100H, das gleichzeitig als Binder für den Zeolith und als Träger für eine Hydriermetallkompo-

nente dient, beziehungsweise enthält diese in wesentlichen Anteilen. Beide Pulver werden miteinander vereinigt, und gleichzeitig oder danach werden verdünnte Säure, zum Beispiel Mineralsäure vorzugsweise Salpetersäure, oder organische Säure, wie Ameisen- oder Essigsäure, als Peptisationsmittel und soviel Wasser zugegeben, dass bei der intensiven Bearbeitung der Masse durch Kneten eine formungsfähige, plastifizierte Masse entsteht. Zur Steigerung der Plastizität werden in bevorzugter Ausführung Plastifizierungsmittel, insbesondere organische Hilfsstoffe, z.B. wasserlöslicher Celluloseether, in geringen Mengen bis etwa 5 Masse-%, bezogen auf die Pulversubstanzen, zugesetzt. Diese Masse wird zum Beispiel mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen extrudiert, durch die Formlinge in Strangform mit einem wahlweisen Durchmesser und Profil entstehen. Die Extrudate werden anschließend bei Temperaturen von 80°C bis 200°C, insbesondere 100°C bis 200°C, getrocknet, gegebenenfalls noch auf eine bestimmte Länge gebrochen, und in einem weiteren Schritt thermisch bei Temperaturen von etwa 400°C bis 600°C behandelt, insbesondere kalziniert, so dass alle oder im Wesentlichen alle organischen Anteile, Wasser und gegebenenfalls vorhandene Nitrat- und Ammoniummionen aus den Formlingen entweichen.

Der Aluminiumoxidvorläufer geht beim Kalzinieren bei Temperaturen über etwa 350°C. in gamma-Aluminiumoxid über, das eine spezifische Oberfläche von 150 bis 350 m<sup>2</sup>/g, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und ein Porenvolumen von 0,3 bis etwa 1,0 cm<sup>3</sup>/g, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, besitzt. Die Poren des Aluminiumoxids haben vorzugsweise Durchmesser von 3 bis 59 nm, durch die das Aluminiumoxid befähigt ist, große Moleküle aufzunehmen und zu den Zeolithkristallen transportieren.

Die kalzinierten Formlinge werden mit einer Lösung, die Verbindung des Metalls oder der Metalle der 8. Nebengruppe des PSE, insbesondere des Platins,



enthält, imprägniert. Hierfür eignen sich besonders  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  und  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ . Aber auch andere geeignete Verbindungen, die die Edelmetalle in anionischer Form enthalten, können verwendet werden. Die Verbindung der Edelmetalle werden vorteilhafterweise in bevorzugter Ausführung in wässriger Lösung verwendet. Vorteilhafterweise wird die Konzentration der Edelmetalle in der Lösung so eingestellt, dass ihre im Katalysator gewünschte Endkonzentration nach Aufnahme der Lösung gemäß einfacher Porenfüllung der Formlinge mit der Lösung eingestellt wird.

Nach der Tränkung der Formlinge mit der Lösung der edelmetallhaltigen Verbindungen werden die Formlinge bevorzugt in einer Vorrichtung getrocknet, um Wasser zu entfernen. Anschließend werden die Formlinge geglüht, in einem trockenen Luftstrom unter Abführung der frei werdenden flüchtigen Verbindungen im Abgas. Gegebenenfalls sind entstehende nitrose Gase zu vernichten.

Die Edelmetalle liegen danach in feiner Verteilung als Metalloxy-, insbesondere Platinoyverbindungen, vor, während die Zeolithkristalle selbst keine Hydriermetallkomponente enthalten. Der Katalysator wird vor der Inbetriebnahme im Wasserstoff enthaltendem Gasstrom reduziert, insbesondere auf Temperaturen von 100 bis 480°C erhitzt, um das Edelmetall in fein verteilter metallischer Form auf dem Aluminiumoxid abzuscheiden. Die Metallagglomerate liegen vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführung der Erfindung danach in einer solchen Form vor, dass mindestens 30% und höchstens etwa 70% aller Metallaatome zur Adsorption eines CO-Moleküls befähigt sind.

Die Metallkomponenten fungieren als hydrierwirksame Anteile des Katalysators, die in der Lage sind, die langkettigen Paraffine zu Carboniumonen zu aktivieren. Letztere reagieren an den aziden Zentren im Katalysator unter Verla-

gerung von  $\text{CH}_3$ -Gruppen an den langen Ketten. Aus den zeolithischen Porenöffnungen treten nach der Umwandlung in erster Linie in 2-, 3-, 4- und/oder 5-Stellung an der C-Kette einfach methylgruppenverzweigte Paraffine aus. Der Katalysator kann zum Beispiel in Form von Extrudaten, Zylindern, Granulaten, Kugeln, Tabletten oder Pulver verwendet werden.

Bevorzugt kann der Katalysator in Anwesenheit von Wasserstoff bei einem  $\text{H}_2$ -Partialdruck von 5 bis 180 bar eingesetzt werden.

Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einem  $\text{H}_2$ : feed-Verhältnis von 100:1 bis 2000:1  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$  feed eingesetzt werden.

Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Belastung von 0,1 bis 1 Volumen feed/Volumen Katalysator und Stunde eingesetzt werden.

Weiter bevorzugt kann der Katalysator bei einer Temperatur von  $200^\circ$  bis  $270^\circ$  eingesetzt werden.

Der Katalysator kann weiter in Form kleiner Teilchen suspendiert im feed bei Temperaturen von bevorzugt  $200^\circ\text{C}$  bis  $270^\circ\text{C}$  und erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasserstoff eingesetzt werden, um Fischer-Tropsch-Paraffin zu mikrokristallinem Wachs umzuwandeln. Gegebenenfalls auftretende leichte Anteile können mittels Wasserdampfdestillation (Strippen) abgetrieben werden.

Vorteilhafterweise ist der Katalysator als Festbett in einen Reaktor eingebaut, durch den man das feed zusammen mit Wasserstoff unter Temperaturen von bevorzugt  $200^\circ\text{C}$  bis  $270^\circ\text{C}$  langsam strömen lässt. Der Katalysator kann in einer kontinuierlich, semi-kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahrensweise eingesetzt werden.

Der Katalysator wird anhand des folgenden Beispiels näher erläutert.

### Beispiel

#### Herstellung eines Katalysators

300g kommerziell verfügbarer Zeolith beta mit einem  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 23,3 in der metallkationenfreien Form (Alkaligehalt weniger als 0,05 Masse-% bezogen auf bei 800°C kalzinierten Zeolith) als Pulver mit einer Teilchengröße von 0,5 bis etwa 50  $\mu\text{m}$ , 62,8g kommerziell verfügbares Aluminiumoxidhydroxid als feines Pulver und 8,4 g wasserlöslicher Celluloseether werden intensiv miteinander vermischt. Dann werden 30ml verdünnte Salpetersäure mit 128 g  $\text{HNO}_3/\text{l}$  sowie 350 ml entionisiertes Wasser zugegeben und eine Stunde intensiv verknetet. Es entsteht eine formungsfähige, knetbare Masse. Diese so erhaltene Masse wird mittels einer Schneckenstrangpresse durch Düsen mit zylindrischen Öffnungen von 1,5 mm Durchmesser gedrückt, so dass strangförmige Extrudate entstehen. Diese werden für sechs Stunden im Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Die Formlinge werden auf einer Länge von 3-5 mm gebrochen und bei 550°C auf einem Blech in dünner Schicht in einem elektrischen Muffelofen mit schwachem Luftdurchgang drei Stunden kalziniert. Es werden feste Formlinge erhalten mit einer Schüttdichte von 400g/l.

Von den Formlingen wird die aufnehmbare Menge Wasser bei Raumtemperatur ermittelt, die dem Porenvolumen entspricht (= 110% bezogen auf die Katalysatormasse). Eine Lösung von 1,636g  $\text{H}_2\text{PcCl}_6$  in 242 ml Wasser wird auf 220 g der Formlinge unter Bewegung aufgesprüht. Nach einer Einwirkungszeit von 10 Minuten werden die Formlinge unter Bewegung angetrocknet, bis die Hauptmenge an Flüssigkeit verdampft ist und die einzelnen Formlinge nicht

mehr aneinander kleben. Danach werden die imprägnierten Formlinge bei 120°C in einem Trockenschrank in Luft getrocknet. Die getrockneten Formlinge werden in einem Senkrechtofen mit 100°C/h auf 450°C im Strom von trockener Luft aufgeheizt und bei 450°C eine Stunde gehalten.

Anschließend werden die Formlinge im Ofen auf Umgebungstemperatur abgekühlt, der Luftstrom durch reinen Stickstoff ersetzt, bis der Sauerstoffgehalt im ausströmenden Gas unter 0,5 Vol.-% beträgt und dann von Stickstoff auf Wasserstoff umgeschaltet. Der Ofen wird wieder mit 100°C/h auf 450°C aufgeheizt, und der Katalysator wird drei Stunden bei dieser Temperatur im durchströmenden Wasserstoff behandelt, das heißt reduziert. Danach lässt man den Katalysator im Stickstoffstrom abkühlen und kann ihn ausbauen. Der erhaltene erfindungsgemäße Katalysator A ist an der Luft stabil. Der Platingehalt beträgt 0,8 Masse-%, bezogen auf die bei 800° geglühte Kombination aller Komponenten.

#### Katalytischer Test

Der oben hergestellte Katalysator A wurde auf eine Korngröße von 160 bis 315 µm zerkleinert und 4g dieses zerkleinerten Katalysator in 180 g eines Fischer-Tropsch-Praffins ("feed") bei einer Temperatur von 120°C eingerührt. Das Gemenge wurde in einen Autoklaven eingefüllt. Nach Abschließen des Autoklaven wurde ein Wasserstoffdruck von 50 bar aufgedrückt und unter Rühren wurde das Gemenge auf 250°C aufgeheizt und sieben Stunden unter Rühren weiter behandelt. Danach wurde der Autoklav wieder abgekühlt auf 120°C, und das Produkt wurde dem Autoklaven entnommen, der Katalysator abgetrennt und untersucht. Die Produktkenndaten wurde mit denen des feeds verglichen (siehe Tabelle).

Tabelle: Kenndaten des feeds und des Hydroisomersats

	feed	Hydroisomerisat
C-Zahl (>90%)	30 bis 100	ca. 25 bis 100
Erstarrungspunkt in °C = Congea- ling point	91	86,5
Schmelzenthalpie	>200	125
$\Delta H$		
Penetration bei 25°C	1-2	42
Viskosität bei 120°C in cSt	~12	15,4
Isomerenanteil in Masse-%	~ 12	47
<C 20 in w%	0	5

Das Hydroisomerisat zeigt deutlich vom Ausgangsstoff unterschiedliche Eigenschaften, die einem mikrokristallinen Wachs entsprechen. Der Anteil der I-Paraffine ist gegenüber dem feed erheblich erhöht.

Vorzugsweise wird die katalytische Hydroisomerisierung der FT-Paraffine kontinuierlich in einem Durchflussreaktor mit einem fest angeordneten Katalysator, insbesondere in Form von Extrudaten, Kugeln oder Tabletten durchgeführt, wobei der Reaktor, wenn er, wie bevorzugt, senkrecht ausgerichtet ist sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben durchströmt werden kann. Das Verfahren kann aber auch diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich in z.B. einem Rührautoklaven in einem Batch-Verfahren durchgeführt werden, wobei der Katalysator in einem durchlässigen Netz enthalten ist oder fein ver-

teilt als Granulat oder Pulver im FT-Paraffin eingesetzt ist. Die Prozess-Parameter des kontinuierlich sowie des diskontinuierlichen Verfahrens sind gleich.

Die erfindungsgemäß erhaltenen festen mikrokristallinen Paraffine haben folgende Eigenschaften:

Verglichen mit den eingesetzten FT-Paraffinen haben sie etwas niedrigere Erstarrungspunkte und enthalten neben n-Alkanen einen hohen, insbesondere höheren Gewichtsanteil an iso- im Vergleich zu bzw. als an n-Alkanen. Der Anteil an n- bzw. iso-Alkanen wird durch die Gaschromatografie bestimmt. Der durch die Hydroisomerisierung erreichte erhöhte Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in erhöhten Penetrationswerten, einem verringerten Kristallisationsgrad und einer abgesenkten Schmelzenthalpie. Die Produkte waren fest, weiß, pak und von klebriger Konsistenz. Die Festigkeit war jedenfalls bei Umgebungstemperatur (20°C) gegeben.

Der Kristallisationsgrad wird durch eine Röntgenbeugungsanalyse festgestellt. Er bezeichnet den kristallinen Anteil im erhaltenen Produkt im Verhältnis zu dem amorphen Anteil. Die amorphen Anteile führen zu einer anderen Beugung der Röntgenstrahlen als die kristallinen Anteile. Die Nadelpenetration bei 25 ° C bei den erfindungsgemäßen Produkten ist im Bereich von 20 bis 100, gemessen nach DIN 51579.

Der kristalline Anteil ist insbesondere wie folgt verringert: Während beim Einsatzgut ein kristalliner Anteil in einer Bandbreite von 60 bis 75 % auftritt, ist beim Hydroisomerisat ein solcher von 30 bis 45 % zu beobachten. Insbesondere im Bereich von 35 bis 40%. Dieser kristalline Anteil liegt danach in der Mitte zwischendem der mikrokristallinen Paraffine auf Erdölbasis und dem des Aus-

gangsprodukts, der FT-Paraffine. der kristalline Anteil dieser synthetischen Mikroparaffine schließt entsprechend auch eine Lücke in den anwendungstechnischen Eigenschaften derartiger Produkte. Denn die physikalischen und stofflichen Eigenschaften solcher Produkte sind in der Regel Ausdruck der Kristallinität.

Die kristallinen Anteile und die amorphen Anteile werden durch die genannten Röntgenbeugungsanalyse jeweils in MA.-% angegeben.

Die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine können auch mit einem Lösungsmittel entölt werden. Hiermit ist jedoch nicht ausgesagt, dass die beschriebenen Hydroisomerisierungsprodukte einen Gehalt an öligen Komponenten im herkömmlichen Sinne aufweisen. Es werden jedenfalls aber kurzkettige n- bzw. iso-Alkane entfernt. Bei Verwendung eines Lösungsmittelgemischs von Dichloräthan: Toluol von 95 : 5 Volumenteilen und einem Produkt-Lösemittelverhältnis von 1 : 3,6 Teilen bei 22 ° C wird ein entöltes mikrokristallines Paraffin in einer Ausbeute von 80 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Hydroisomerisat, erhalten. Es hat folgende Eigenschaften:

- Nadelpenetration: von  $1 \times 10^{-1}$  bis  $7 \times 10^{-1}$ , insbesondere  $3 \times 10^{-1}$  bis  $6 \times 10^{-1}$  mm, bestimmt nach DIN 51579,
- MBK-lösliches: 1,0 bis 2 Gew.-% insbesondere 1,2 bis 1,6 Gew.-%, bestimmt nach MIBK nach modifizierter ASTM D 721/87
- Erstarrungspunkt: ca. 60 bis ca. 95°C, insbesondere 70 bis 85 °C, bestimmt nach DIN ISO 2207.

Durch die Entfernung der kurzkettigen Anteile wurde also aus dem mittelharten Produkt ein sehr hartes Produkt, wenn man es mit den Typen auf Erdölbasis vergleicht. Dann ist das entölte Hydroisomerisat mit den härtesten Typen

auf Erdölbasis vergleichbar.

Aufgrund seiner Eigenschaften kann das erfindungsgemäß hergestellte mikrokristalline Hydroisomerisat sowie das entsprechende entölte mikrokristalline Hydroisomerisat wie ein Mikrowachs verwendet werden (siehe Einleitung). Insbesondere kann das erhaltene Hydroisomerisat auch oxidiert werden. Es werden oxidierte Produkte erhalten, die nach Schmelzbereich und Oxidationsgrad unterschiedlich sein können und vor allem als Basisprodukte für Korrosionsschutzmittel und als Hohlraum- und Unterbodenschutzmittel für Kraftfahrzeuge eingesetzt werden. Sie werden darüber hinaus in Emulsionen als Pflege- und Trennmittel und als Additiv für Druck- und Kohlepapierfarbmassen verwendet.

Die Säure- und Estergruppen, die statistisch über Kohlenwasserstoffketten verteilt sind, können mit anorganischen oder organischen Basen zu in Wasser dispergierfähigen Formulierungen umgesetzt werden (Emulgierwachse) und führen zu Produkten mit sehr guter Metallhaftung.

Weitere Anwendungsgebiete sind die Herstellung von Imprägnierungs-, Beschichtungs- und Kaschierwachsen für die Verpackungs- und Textilindustrie Heißsiegel- und Schmelzklebstoffen als Blendkomponente in Kerzen und anderen Wachswaren in Wachsmischungen für Malkreiden, Fußboden- und Auto- pflegemitteln sowie für die Dentaltechnik und die Pyrochemie.

Sie sind ferner Bestandteil von Lichtschutzwachsen für die Reifenindustrie elektrischen Isoliermaterialien Gerüst- und Modellwachsen für die Feingussindustrie sowie Wachsformulierung für die Sprengstoff-, Munition- und Treibsatztechnik.



Weiterhin eignen sich derartige Produkte als Trennmittel bei der Verpressung von Holz-, Span- und Faserplatten bei der Herstellung von Keramikteilen und aufgrund ihres Retentionsvermögens zur Herstellung lösemittelhaltiger Pflegemittel, Schleif- und Polierpasten sowie als Mattierungsmittel für Lacke.

Weiterhin können diese Produkte zur Rezeptierung von Klebwachsen, Käsewachsen, kosmetischen Präparaten, Kaugummigrundlagen, Guss- und Kabelmassen, sprühfähigen Schädlingsbekämpfungsmitteln, Vaseline, künstlichen Kaminscheiten, Gleitmitteln und Schmelzklebstoffen eingesetzt werden.

Die synthetischen Mikrowachse sind lebensmittelecht. Die Prüfung erfolgt nach FDA, § 175. 250.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im Einzelnen erläutert.

#### Beispiel 1:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 97 ° C wurde im Durchflussreaktor mit Wasserstoff bei einem Druck von 5 MPa (50 bar), einer Temperatur von 270 ° C und einem v/vh-Verhältnis von 0,3 katalytisch isomerisiert. Die eingetretene Hydroisomerisierung wird durch Kennzahlen in Tabelle 1 belegt.

Der Katalysator hat aufgewiesen 0,8 MA-% Platin auf  $\beta$ -Zeolith und ein  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mol-Verhältnis von 23 : 1 und einem Aluminiumoxid mit großer Oberfläche. Der Katalysator lag in acider Form vor. Er enthielt weniger als 0,02 % Alkali-Oxid bezogen auf die Trockensubstanz.

Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak, geruchlos, leicht klebrig

und unterschied sich damit deutlich von dem spröde-harten Einsatzprodukt. Der Iso-Alkan-Anteil war um ca. das 5-fache erhöht, was durch den erhöhten Penetrationswert, den verringerten kristallinen Anteil und die abgesenkte Schmelzenthalpie belegt wird. Das so hergestellte synthetische, mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten zwischen einem plastischen und einem hartem Mikrowachs auf Erdölbasis einzuordnen. Mit dem Hydroisomerisat wurde somit ein Paraffin mit ausgeprägter mikrokristalliner Struktur erhalten, dessen C-Kettenlängenverteilung anhand der Kohlenstoffatome mit 23 bis 91 in etwa der des Einsatzproduktes mit 27 bis 95, damit geringfügig verschoben zu kleineren Kettenlängen hin, entspricht. Die Kettenlänge wurden durch Gaschromatografie bestimmt. eine entsprechende Gaschromatografie ist als Figur 1 beigelegt.

#### Beispiel 2:

Ein FT-Paraffin mit einem Erstarrungspunkt bei 71,5 ° C wurde im Autoklaven unter einem Wasserstoffdruck von 5 MPa (50 bar) und einer Temperatur von 250 ° C katalytisch isomerisiert. Die eingetretene strukturelle Umwandlung wird durch die Kennzahlen in der Tabelle belegt.

Es wurde der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Das erhaltene Hydroisomerisat war fest, weiß-opak und geruchlos sowie pastös und leicht klebrig. Der iso-Alkan-Anteil war um das ca. 5-fache erhöht. Der hohe Isomerisierungsgrad findet seinen Ausdruck in dem deutlich erhöhten Penetrationswert, dem verringertem kristallinen Anteil und der abgesenkten Schmelzenthalpie. Das so erhaltene mikrokristalline Paraffin hat eine ähnliche allerdings etwas verkleinerte C-Kettenlänge wie das FT-Paraffin, was anhand der Kohlenstoffatome deutlich wird: 23 bis 42 beim Hydroisomerisat und 25 bis

48 beim FT-Paraffin. Das so hergestellte synthetische mikrokristalline Paraffin ist entsprechend seinen Kennwerten einem auf Erdölbasis gewonnenen weichplastischen mikrokristallinen Paraffin vergleichbar.

Die Beispiele 1 und 2 zeigen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die FT-Paraffine, die überwiegend aus n-Alkane bestehen und eine feinkristalline Struktur sowie eine spröde-harte Konsistenz aufweisen, in nicht fließende, pastöse oder feste Paraffine umgewandelt wurden, die niedrigere Schmelztemperaturen als die Einsatzprodukte aufweisen. Diese Paraffine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an verzweigten Alkanen aus und weisen infolgedessen eine mikrokristalline Struktur mit deutlich verringertem Kristallisationsgrad (gegenüber dem Ausgangsprodukt) sowie eine plastische bis leicht klebrige Konsistenz auf. Bei den verzweigten Alkanen handelt es sich überwiegend um Methyl-Alkane, wobei die Methyl-Gruppen vorzugsweise in der 2-, 3-, 4- oder 5-Position auftritt. Im geringen Maße wurden auch mehrfach Methylverzweigte Alkane gebildet.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2, verglichen auch mit dem Einsatzprodukt sind in der beigefügten Tabelle 1 zusammengestellt.

Ein Beispiel 2 entsprechendes Gaschromatogramm ist in Figur 2 dargestellt.

Beispiel 3:

Das Einsatzprodukt von Beispiel 2 wurde dann, bei wieder gleichem Katalysator, in einem Durchflussreaktor isomerisiert und es wurde ein Hydroisomerisat mit etwas abweichenden, jedoch vergleichbaren Kennwerten (vgl. auch hierzu Tabelle 1) wie im Autoklaven-Versuch (Beispiel 2) erhalten, bei einer deutliche abgesenkten Prozesstemperatur von 220°C. Ein Reaktorversuch ist einer groß-

technischen Durchführung der Hydroisomerisierung deutlich näher als ein Autoklaven-Versuch. Die somit nachgewiesene mögliche Herabsetzung der Prozesstemperatur im Vergleich zu dem Autoklaven-Versuch lässt gleiches auch im Falle des Beispiels 1, jedenfalls aber bei großtechnischer Durchführung erwarten.

Die Herabsetzung der Prozesstemperatur ist auch mit dem wesentlichen Vorteil verbunden, dass die an sich bei einer solchen Hydroisomerisierung konkurrierend ablaufende crack-Reaktion entscheidend zurückgedrängt wird (siehe Figuren 1 bis 3).

Ein dem Beispiel 3 entsprechendes Gaskomatogramm ist als Figur 3 beigelegt.

Im Unterschied zu den aus Erdöl gewonnenen mikrokristallinen Paraffinen enthalten die durch die erfindungsgemäße Hydroisomerisierung hergestellten vollsynthetischen mikrokristallinen Paraffine keine stark verzweigten iso-Alkane, keine zyklischen Kohlenwasserstoffen (Naphthene) und insbesondere keine Aromaten sowie Schwefel-Verbindungen. Sie entsprechen damit höchsten Reinheitsanforderungen für mikrokristalline Paraffine und sind damit hervorragend prädestiniert für den Einsatz in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie sowie zur Verpackung und Konservierung in der Lebensmittelindustrie.

Tabelle 1: Kennwerte von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten

	Einheit	Meßmethode	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Hydro-isomeri- sat	FT-Paraffin	Hydro-isomeri- sat	FT-Paraffin	Hydroisom erisat
Erstarrungs-punkt	° C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5	61,5	71,5	64,5	71,5	64,5
Penetration N bei 25 ° C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13	98	13	79	13	79
Schmelzent-halpie	J / g	ASTM D4419	221	127	195	120	195	142	195	142
kristalline Anteile	MA.-%	Röntgen- beugungs-analyse	70,7	43,5	62,4	38,8	62,4	41,2	62,4	41,2
iso-Alkane	%	Gaschro- matografie	12	47	9	47	9	40	9	40
MIBK-lösliches	MA.-%	ASTM D721-87 (modifiziert)	0,66	14,6	0,4	23,1	0,4	15,0	0,4	15,0
Viskosität (100°C)	cSt		12 (120°C)	15,4 (120°C)	6,5	5,2	6,5	5,1	6,5	5,1

## ANSPRÜCHE

1. Mikrokristallines Paraffin als Festprodukt , herstellbar durch katalytische Hydroisomerisierung bei Temperaturen oberhalb von 200 ° C aus FT-Paraffinen mit C-Kettenlängenverteilung im Bereich von 20 bis 105.
2. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es bei 25 ° C nicht flüssig ist, sondern zumindest pastös bis fest mit einer Nadelpenetration von weniger als  $100 \times 10^{-1}$  mm, gemessen nach DIN 51579.
3. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von aromatischen und heterozyklischen Verbindungen ist.
4. Mikrokristallines Paraffin nach Anspruch 1 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass es frei von Napfthenen ist.
5. Mikrokristallines Paraffin nach den Ansprüchen 1 bis 4, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der iso-Alkane größer als der der n-Alkane ist.
6. Mikroiristallines Paraffin nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Anwendungseigenschaften, die, wenn auch vergleichbar den mikrokristallinen Paraffinen auf Erdölbasis, zwischen diesen und den Eigenschaften der bei der Herstellung eingesetzten FT-Paraffine angesiedelt sind.

7. Verfahren zur Herstellung eines mikrokristallinen Paraffins, insbesondere eines mikrokristallinen Paraffins nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch katalytische Hydroisomerisierung durch
- A. Einsatz von FT-Paraffinen als Ausgangsmaterial mit Kohlenstoff-Atomen im Bereich von 20 bis 105 und
  - B. Verwendung eines Katalysators
  - C. Anwendung einer Prozess-Temperatur von mehr als 200 ° C und
  - D. Einwirkung von Druck in Gegenwart von Wasserstoff.
8. Verfahren nach Anspruch 7 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Katalysators auf der Basis eines Zeolithen vorzugsweise  $\beta$ -Zeolithen, mit einer Porengröße zwischen 0,50 und 0,80 nm, als Trägermaterial und eines Metalls der 8. Nebengruppe als aktive Komponente.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur gearbeitet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozess-Temperatur von 200 bis 270 ° C.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 2 bis 20 MPa beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 3 bis 8 MPa beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch eine Prozesstemperatur von 230 bis 270 °C.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 100 : 1 bis 2.000 : 1 Nm<sup>3</sup> pro m<sup>3</sup>.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14 oder insbesondere danach, gekennzeichnet durch ein Feed-Verhältnis von Wasserstoff zu FT-Paraffin von 250 : 1 bis 600 : 1 Nm<sup>3</sup> pro m<sup>3</sup>.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 15 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer Belastung von 0,1 bis 2,0 v/vh, bevorzugt 0,2 bis 0,8 v/vh gearbeitet wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 16, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Porengröße zwischen 0,55 bis 0,76 nm aufweist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 17, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Hydriermetallkomponente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf-



weist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche bis 18, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Hydriermetall Platin aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 19, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass der Platinanteil des Katalysators 0,1 bis 2,0 MA.-% bevorzugt 0,4 bis 1,0 MA.-% beträgt, bezogen auf den bei 800 ° C geglühten Katalysator.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 20, oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass das FT-Paraffin in einem Erstarrungspunkt-Bereich von 70 bis 105 ° C, bevorzugt mit Erstarrungspunkten von 70, 80, 95 oder 105 ° C eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 21 oder insbesondere danach, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der mikrokristallinen Paraffine aus den FT-Paraffinen in einem einzigen Verfahrensschritt, gegebenenfalls zusätzlich mit einer Entfernung der kurzkettigen Anteile, hergestellt wird.
23. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1 bis 6 sowie /oder der Verfahrensansprüchen 7 bis 21 hergestellten mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.
24. Verwendung der mikrokristallinen Paraffine nach den Ansprüchen 1 bis 6, sowie /oder der nach den Verfahrensansprüchen 6 bis

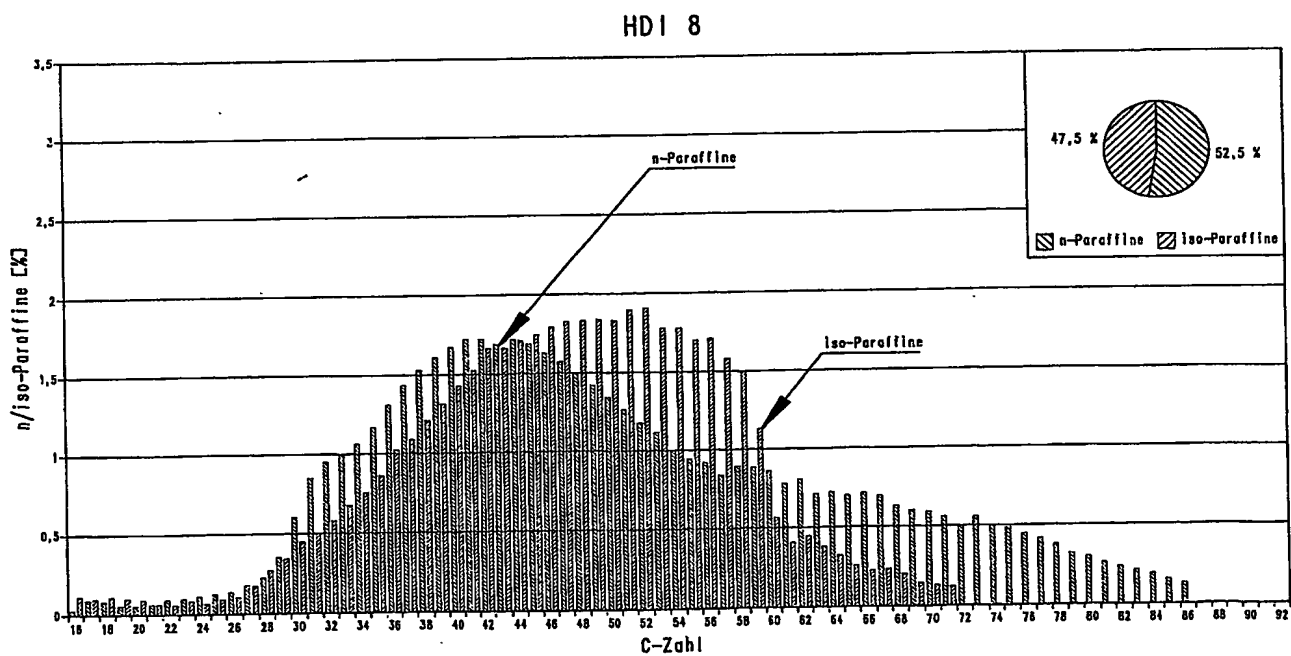
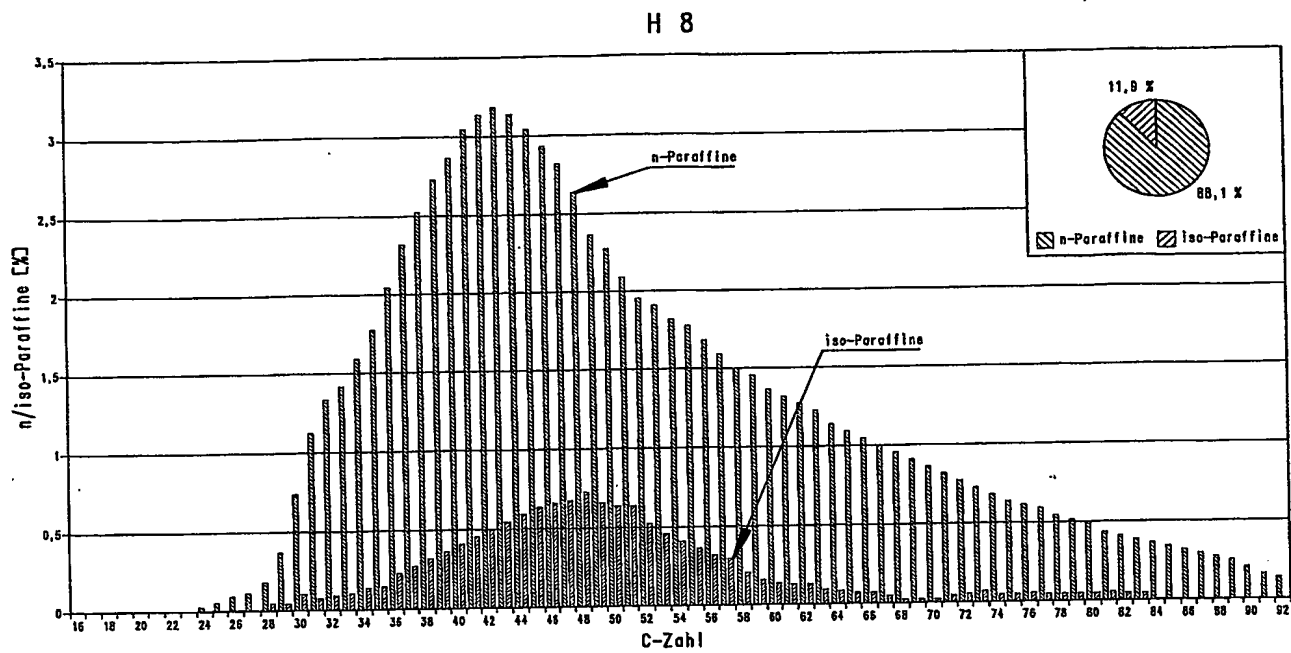
20 hergestellten mikrokristallinen Paraffine im pharmazeutischen oder kosmetischen Bereich oder in der Lebensmittel-Industrie.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Mikrokristallines Paraffin

Es wird ein neues, vollsynthetisches, mikrokristallines Paraffin beschrieben, das durch katalytische Hydroisomerisierung von FT-Paraffinen mit 20 bis 105 Kohlenstoffatomen auf einfache Weise und mit hohen Ausbeuten erhalten werden kann. Sie sind bei Raumtemperatur pastös bis fest und haben einen höheren Anteil an iso-Paraffinen als an n-Paraffinen. Sie enthalten keine Aromaten. Daher eignen sie sich insbesondere für pharmazeutische und kosmetische Anwendungen sowie in der Lebensmittelindustrie.

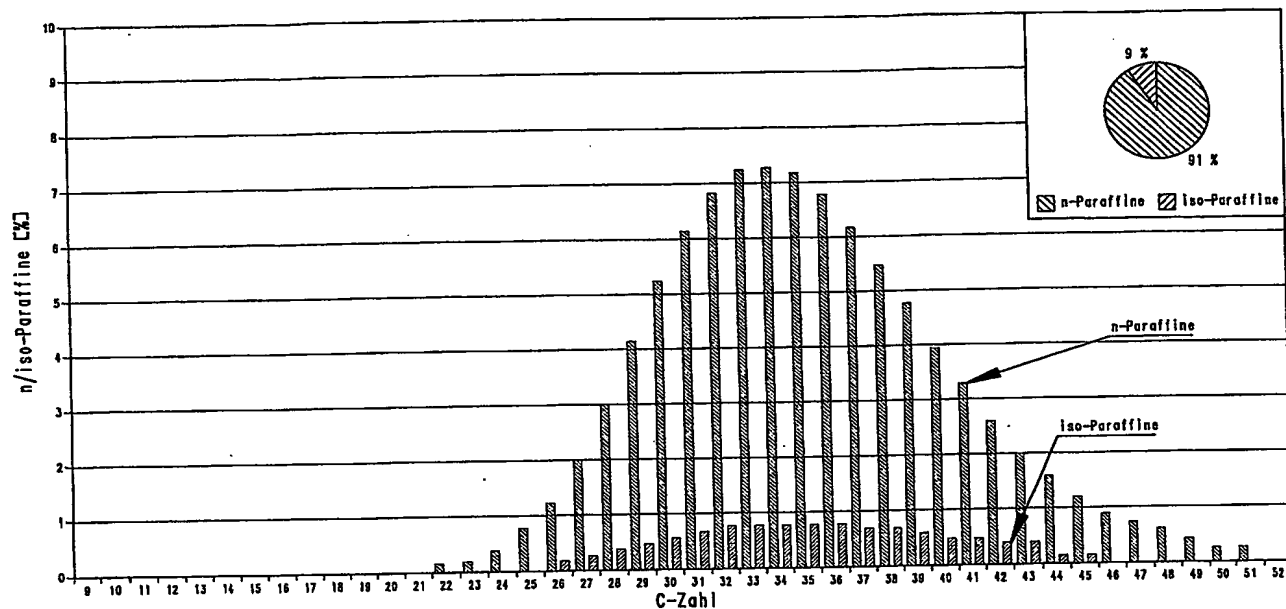
**Fig. 1**



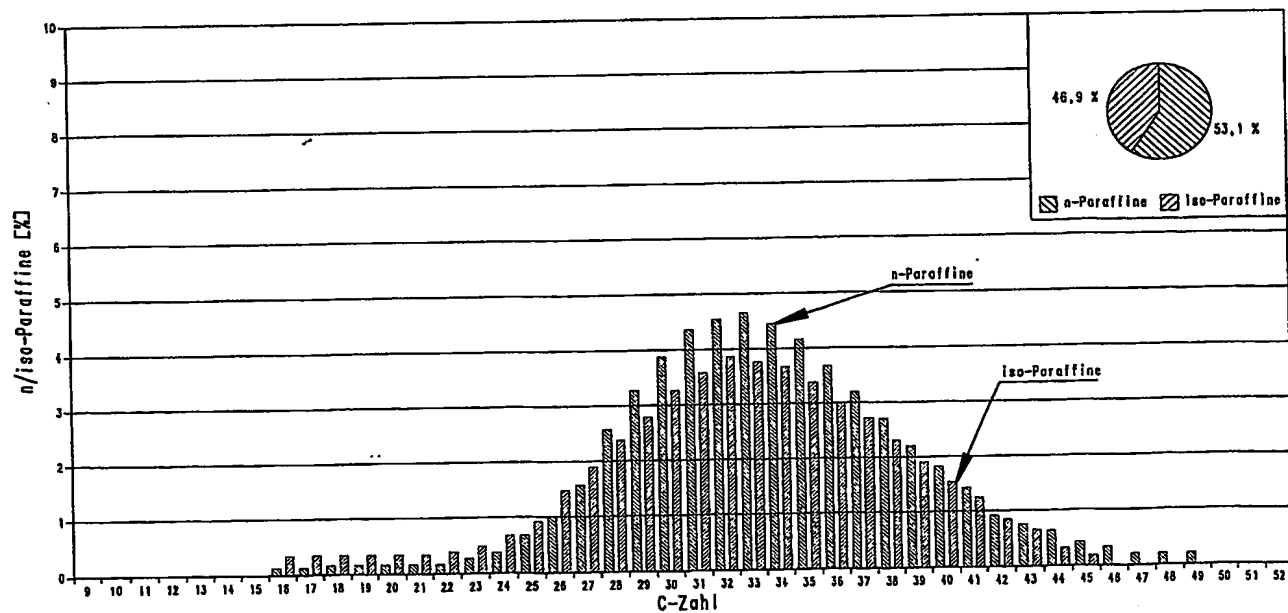
2/3

**Fig. 2**

FT 70



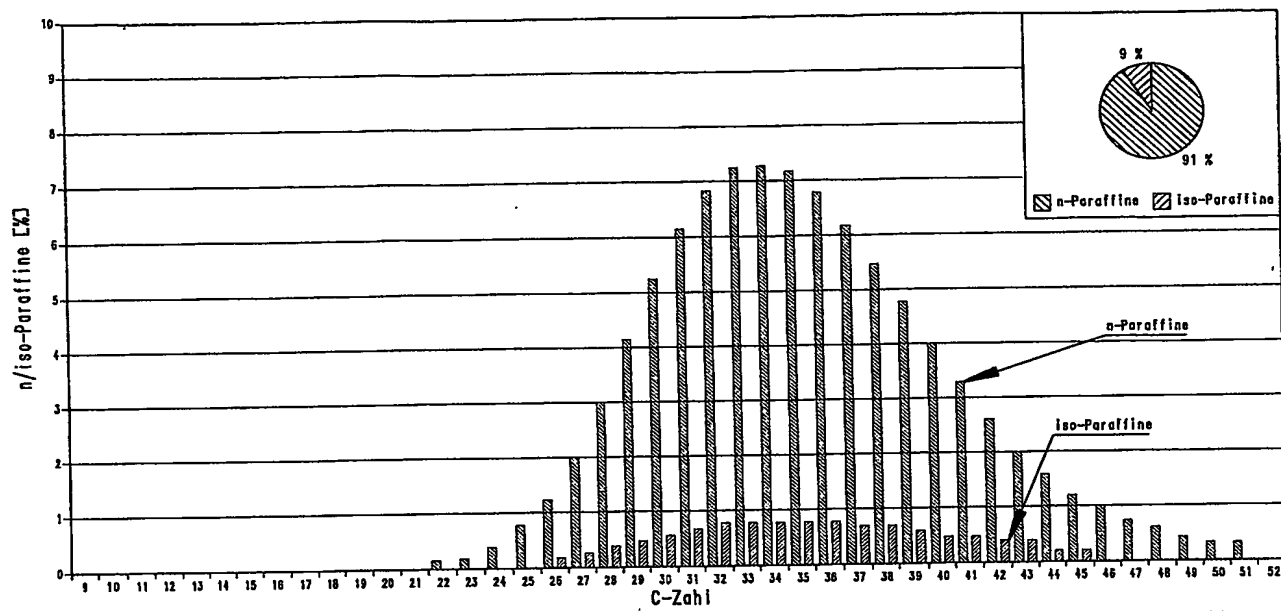
HDI 70-A



3/3

**Fig. 3**

FT 70



HD 70-R

